

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/08418

29.11.00

REC'D 29 JAN 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月30日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第340220号

出願人

Applicant (s):

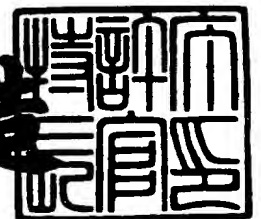
株式会社荏原製作所

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3110808

【書類名】 特許願
 【整理番号】 EB1990P
 【提出日】 平成11年11月30日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01L 21/00
 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 福永 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 堀江 邦明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 小樽 直明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 加藤 隆男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
 所内

【氏名】 長澤 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】 前田 滋

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属膜の成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が 1 ～ 1 0 0 n m の少なくとも一部が金属から成る超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を用意する工程と、

前記超微粒子分散液を基板の表面に接触させる工程と、

前記基板の表面に付着した超微粒子分散液の溶媒を蒸発させて超微粒子コーティング層を形成する工程と、

前記超微粒子コーティング層の所定の位置に高エネルギービームを照射し照射部位に位置する金属を結合させて金属パターンを形成する工程と、

前記基板の表面に残った超微粒子を溶媒で溶解して除去する工程を有することを特徴とする金属膜の成膜方法。

【請求項 2】 前記基板の表面に残った超微粒子を除去した後に基板の表面に絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の金属膜の成膜方法。

【請求項 3】 前記基板の表面に絶縁膜を形成した後に該絶縁膜の表面を研磨する工程を有することを特徴とする請求項 2 記載の金属膜の成膜方法。

【請求項 4】 前記超微粒子が、実質的に金属成分からなるコア部と、該コア部に化学的に結合した有機物からなる被覆層とからなる複合金属超微粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体その他の基板の表面に銅等の金属膜を成膜する金属膜の成膜方法に関し、特に、半導体基板上に形成された高度集積回路における微細な金属配線を形成するのに使用して好適な金属膜の成膜方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体基板上に配線回路を形成するための材料としては、アルミニウムまたは

アルミニウム合金が一般に用いられており、これをスパッタリング、CVD等の方法で成膜した後、エッチング等によりパターン形成していた。近年の集積度の向上に伴い、より伝導率の高い銀や銅又はその合金を配線材料に採用することが要求されているが、これはドライエッチングが難しいので、予め形成された配線パターン溝を有する基板をめっき液中に浸漬させて電解又は無電解めっきを行い、溝に銀や銅またはその合金を充填する方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エッチング等によりパターン形成する方法では、工程数が多くなるばかりでなく、エッチングの困難な金属については、パターン形成が事実上不可能であった。また、めっき法は、安価でかつ技術的に完成度が高い技術であるが、電解めっきでは導電性材料上にしか成膜ができず、また、無電解めっきでは、めっき液中に含まれる物質が、環境や作業労働環境へ与える影響が問題となっている。このため、エッチングやめっきを行うことなく金属配線を形成できるようにした技術の開発が強く望まれていた。

【0004】

本発明は上記に鑑みて為されたもので、従来の成膜方法に替わって、品質の良い金属膜を安定的に堆積させることができる金属膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、平均粒径が1～100nmの少なくとも一部が金属から成る超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を用意する工程と、前記超微粒子分散液を基板の表面に接触させる工程と、前記基板の表面に付着した超微粒子分散液の溶媒を蒸発させて超微粒子コーティング層を形成する工程と、前記超微粒子コーティング層の所定の位置に高エネルギービームを照射し照射部位に位置する金属を結合させて金属パターンを形成する工程と、前記基板の表面に残った超微粒子を溶媒で溶解して除去する工程を有することを特徴とする金属膜の成膜方法である。

【0006】

これにより、高エネルギービームを照射した照射部位に位置する超微粒子の少なくとも一部を構成する金属のみからなる所定の金属パターンを、エッチングやめっきを行うことなく、基板の表面に形成することができる。ここで、金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、前記超微粒子の平均粒径は、1～20nm、特に1～10nmであるのが好適である。

【0007】

請求項2に記載の発明は、前記基板の表面に残った超微粒子を除去した後に基板の表面に絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項1記載の金属膜の成膜方法である。これにより、基板の表面に形成した金属パターンを絶縁膜で互いに分離することができる。

【0008】

請求項3に記載の発明は、前記基板の表面に絶縁膜を形成した後に該絶縁膜の表面を研磨する工程を有することを特徴とする請求項2記載の金属膜の成膜方法である。これにより、基板の表面に形成した金属パターンの表面を外部に露出させることができる。

【0009】

請求項4に記載の発明は、前記超微粒子が、実質的に金属成分からなるコア部と、該コア部に化学的に結合した有機物からなる被覆層とからなる複合金属超微粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の金属膜の成膜方法である。

【0010】

少なくとも一部が金属から成る超微粒子を製造する方法として、金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属のみから成る超微粒子を凝結させて、超微細な金属微粒子を得る方法が提案されている。しかしながら、このような物理的なプロセスを用いる方法では、金属超微粒子の生成量が少ないので、大量生産に向いておらず、また、金属を蒸発させるために電子ビ

ーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要なのでコストが高くなってしまふ。また、粒径分布が大きいので、加熱処理しても一部が溶融しないままとなるので、均一で抵抗値の低い金属膜が得られない。

【0011】

また、このような金属のみから成る超微粒子を用いる場合には、分散媒中において超微粒子が凝集してしまい、超微粒子分散液による被覆が不均一になるという課題が有る。これを解決するために、適当な界面活性剤を加えて保護コロイド化することが考えられるが、それでも分散安定性という面では不充分である。

【0012】

この発明の複合金属超微粒子の結合形態は、金属成分からなるコア部と、被覆層を構成する有機化合物とが金属原子を共有しているか、あるいは有機化合物がコア部とイオン結合により錯体類似構造を形成していると考えられるが、詳細は明確になっていない。このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。しかも、粒径が均一であるので一定温度で全ての複合金属超粒子どうしが融着する。そして、この複合金属超微粒子は周囲を有機金属化合物で被覆されているので、溶媒中における凝集性が小さく、従って、基板表面に均一に分散させることが容易である。また、複合金属超微粒子が安定であってハンドリングがしやすく、溶媒を飛散させた後も、加熱分解させるまでは化学的安定性を維持することができ、工程管理が容易である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の金属膜の成膜方法を図面を参照して説明する。この実施の形態は、半導体基板上に形成された高度集積回路における微細な配線を形成するのに適用したものである。

【0014】

先ず、図1に示すように、実質的に金属成分からなるコア部10と、有機化合物からなる被覆層12とからなる複合金属超微粒子14を所定の溶媒に分散させ

た超微粒子分散液を用意する。このような複合金属超微粒子 14 は、有機化合物からなる被覆層 12 により覆われているので安定であり、しかも溶媒中において凝集する傾向が小さい。

【0015】

この複合金属超微粒子 14 における金属成分の比率は、通常は 50～90 重量%程度とすれば良いが、配線に用いる場合は通常 60～90 重量%程度、特に 70～90 重量%とするのが好ましい。

【0016】

この複合金属超微粒子 14 は、有機化合物と出発物質である金属塩、例えば炭酸塩・蟻酸塩・酢酸塩由来の金属成分から構成されており、その中心部が金属成分からなり、その周りをイオン性の有機化合物が取り囲んでいる。この時、有機化合物と金属成分とは、その一部又は全部が化学的に結合した状態で一体化して存在しており、界面活性剤によりコーティングされることにより安定化された従来の超微粒子と異なり、安定性が高いとともに、より高い金属濃度においても安定である。

【0017】

複合金属超微粒子 14 のコア部 10 の平均粒径は、通常 1～20 nm 程度、好ましくは 1～10 nm とする。

この複合金属超微粒子 14 は、例えば非水系溶媒中で且つイオン性の有機物の存在下で金属塩、例えば炭酸塩・蟻酸塩・酢酸塩をその分解還元温度以上でかつイオン性の有機物の分解温度以下で加熱することによって製造することができる。

【0018】

金属成分としては、Cu, Ag, Au, Zn, In, Si, Sn, Pd, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Cr, Mo, Ba, Bi, Al, W, Ta, Ti 及び Pb のうちの少なくとも 1 種が用いられ、イオン性の有機物としては炭素数 5 以上の脂肪酸およびアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸が用いられる。

【0019】

加熱温度は、金属塩、例えば炭酸塩・蟻酸塩・酢酸塩の分解還元温度以上でかつイオン性の有機物の分解温度以下であり、例えば酢酸銀の場合、分解開始温度が200℃あるので、200℃以上かつ上記のイオン性有機物が分解しない温度に保持すればよい。この場合、イオン性有機物が分解しにくいようにするために、加熱雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、非水溶剤の選択により、大気下においても加熱可能である。

【0020】

また、加熱するに際し、各種アルコール類を添加することもでき、反応を促進することが可能になる。アルコール類は、上記効果が得られる限り特に制限されず、例えばラウリルアルコール、グリセリン、エチレングリコール等が挙げられる。アルコール類の添加量は、用いるアルコールの種類等に応じて適宜定めることができるが、通常は重量部として金属塩100に対して5～20程度、好ましくは5～10とすれば良い。

【0021】

加熱が終了した後、公知の精製法により精製を行う。精製法は例えば遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

このようにして作製された複合金属超微粒子14を、適当な溶媒中に分散させることにより、超微粒子分散液を作製する。このような超微粒子分散液は、分散粒子である複合金属超微粒子14が非常に細かいので、複合金属超微粒子14を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であるが、溶媒の種類、複合金属超微粒子濃度、温度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。

【0022】

次に、図2に示すように、超微粒子分散液を基板20の表面に接触させ、この基板20の表面に付着した超微粒子分散液の溶媒を蒸発させる処理を、必要に応じて複数回繰り返し行って、所定の厚みを有する超微粒子コーティング層22を形成する。

【0023】

この超微粒子分散液を基板20の表面に接触させる方法としては、超微粒子分

散液を容器に入れて液溜まりを形成し、これに基板を浸漬させる浸漬法、超微粒子分散液を基板に向けて吹付けるスプレー塗布法、超微粒子分散液を基板上に滴下した後、基板を回転させるスピコート等の各種の方法が挙げられる。この際、基板面の不要箇所にマスキングをしても良い。また、溶媒の乾燥は、常温乃至加熱下で行うことができる。

【0024】

次に、図3に示すように、超微粒子コーティング層22の配線パターンに沿った所定の位置に光レーザや電子線等の高エネルギービーム24を照射し、これによって、この高エネルギービーム24を照射した照射部位Aに位置する複合金属超微粒子14の金属成分からなるコア部10（図1参照）を溶融結合させる。つまり、照射位置Aに位置する複合金属超微粒子14をこの被覆層（有機化合物）12（図1参照）のコア部10からの離脱或いは被覆層12の分解温度以上に高エネルギービーム24を介して加熱することで、コア部10から被覆層12を離脱或いは被覆層12を分解して消滅させ、同時にコア部10を結合させる。

【0025】

なお、この例では、超微粒子コーティング層22の所定の位置を高エネルギービーム24でスキャンした例を示しているが、例えばマスクを使用して、高エネルギービームを基板の全面に一括して照射するようにしても良い。

【0026】

次に、図4に示すように、基板20の表面に残った複合金属超微粒子14、即ち、超微粒子コーティング層22の前記高エネルギービーム24の照射部位A以外に位置する複合金属超微粒子14を適当な溶媒に再溶解させて除去して、配線パターンに沿った金属パターン26を形成する。この時、基板20の表面に残った複合金属超微粒子14は、被覆層12（図1参照）が消滅していないため、前述と同様、溶媒に容易に溶解する。

【0027】

次に、図5に示すように、基板20の表面に絶縁膜28を積層して焼き付ける。この絶縁膜28は、金属パターン26を分離するためのもので、この積層高さを金属パターン26の膜厚より高く設定する。

【0028】

そして、図6に示すように、絶縁膜28の表面に該絶縁膜28の表面が金属パターン26の表面と面一となるようにCMP（化学機械研磨）処理を施して、金属パターン26の表面を外部に露出させ、これによって、金属パターン26によって絶縁膜28内に埋込まれた金属配線を形成する。

【0029】

なお、前記実施の形態においては、超微粒子として複合金属超微粒子を使用し、これを溶媒中に分散させて超微粒子分散液を形成した例を示しているが、この複合金属超微粒子の代わりに一般に知られた金属のみから成る超微粒子を使用し、これを溶媒中に分散させて超微粒子分散液を形成するようにしても良いことは勿論である。

【0030】

【実施例1】

有機アニオン性物質としてオレイン酸を用い、金属源として酢酸銀を用いた。容積1Lのナス型フラスコに留点250℃のナフテン系高沸点溶媒0.5Lを入れ、その中に酢酸銀10gとオレイン酸20gを入れ、240℃にて3時間加熱した。加熱に従って色調は、無色から薄茶色、さらに紫色に変わる。加熱後、アセトンを加え、沈殿精製を行った。

【0031】

この変性した粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒径が約10nmの金属超微粒子から構成されていた。さらに、粉末X線回折を行ったところ、金属銀のコアが確認された。

【0032】

この超微粒子（複合金属超微粒子）からなる粉末をトルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを超微粒子分散液として、上述した方法により基板に対して適用したところ、良好な銀配線が形成された。これの抵抗値を測定したところ、 $1.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0033】

【実施例2】

有機アニオン性物質としてステアリン酸を用い、金属源として炭酸銅を用いた。容積1 Lのナス型フラスコに留点250℃のパラフィン系高沸点溶媒0.5 Lを入れ、その中に炭酸銅10 gとステアリン酸40 gを入れ、300℃にて3時間加熱した。加熱に従って、色調は、薄緑色から濃緑色、さらに褐色に変わった。加熱後、メタノールを加え、沈殿精製を行った。

この超微粒子（複合金属超微粒子）からなる粉末を、実施例1と同様の方法により基板に対して適用したところ、良好な銅配線が形成された。

【0034】

【実施例3】

有機アニオン性物質としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、金属源として塩化金酸を用いた。容積1 Lのナス型フラスコにキシレン（異性体混合品）0.5 Lを入れ、その中に塩化金酸5 gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20 gを入れ、150℃にて3時間加熱した。加熱に従って、色調は、黄色から薄茶色、さらに赤色に変わった。加熱後、アセトンを加え、沈殿精製を行った。

この超微粒子（複合金属超微粒子）からなる粉末を、実施例1と同様の方法により基板に対して適用したところ、良好な銅配線が形成された。

【0035】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、少なくとも一部に金属を含む超微粒子を用いて、品質の良い金属膜を安定的に堆積させることができ、この金属膜を半導体回路の高集積化に対応する金属配線として用いることにより、半導体デバイスの製造方法の進歩に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の原料となる超微粒子の構造を模式的に示す図である。

【図2】

本発明の超微粒子コーティングを形成した時の状態を示す図である。

【図 3】

本発明の高エネルギービームの照射の説明に付する図である。

【図 4】

本発明の基板の表面に残った超微粒子を除去した時の状態を示す図である。

【図 5】

本発明の絶縁膜を焼き付けた後の状態を示す図である。

【図 6】

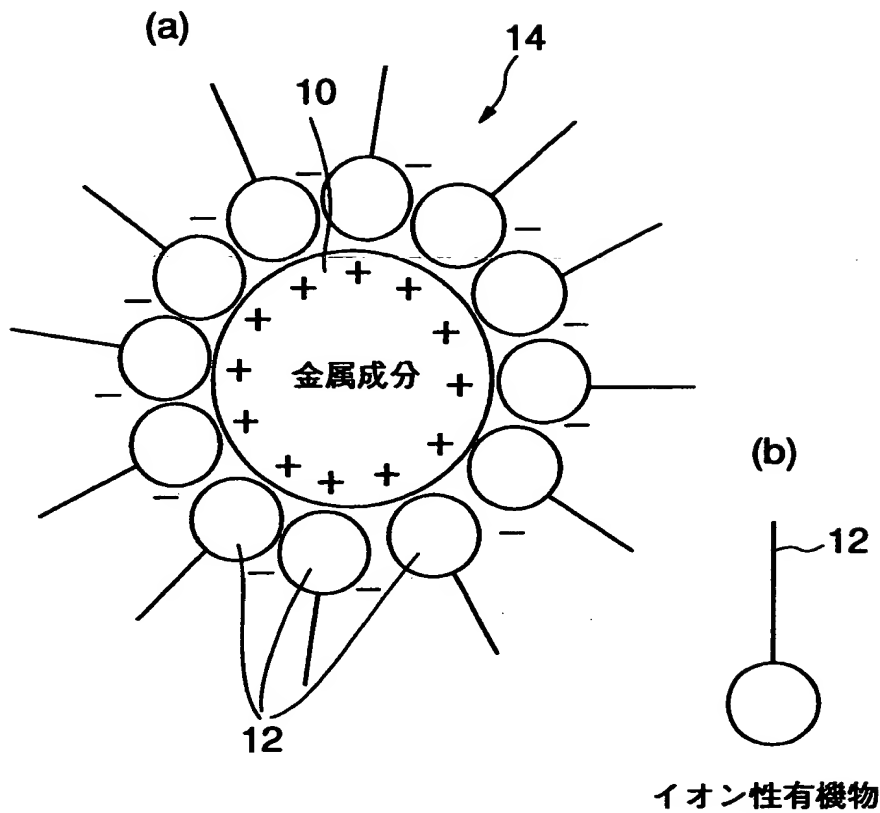
本発明のCMP処理を施した後の状態を示す図である。

【符号の説明】

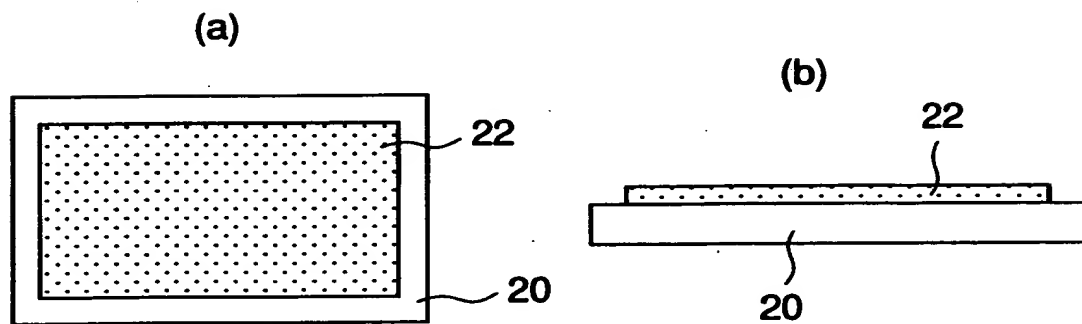
- 1 0 コア部
- 1 2 被覆層
- 1 4 複合金属超微粒子（超微粒子）
- 2 0 基板
- 2 2 超微粒子コーティング層
- 2 4 高エネルギービーム
- 2 6 金属パターン
- 2 8 絶縁膜

【書類名】 図面

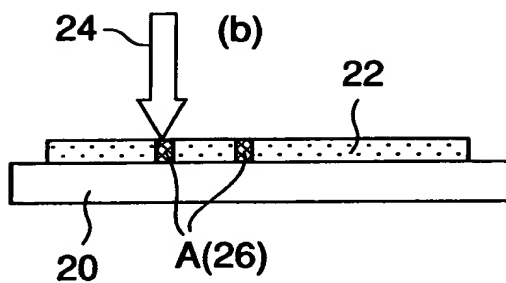
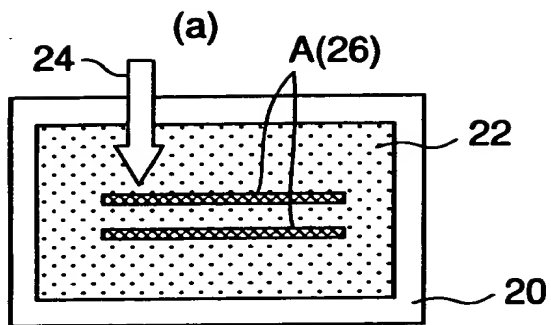
【図 1】



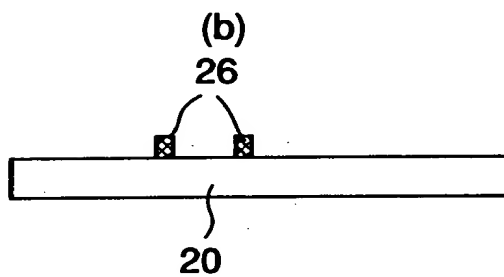
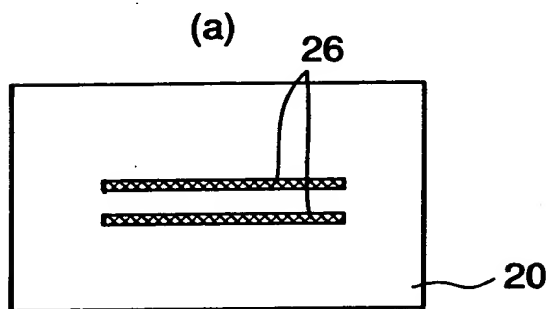
【図 2】



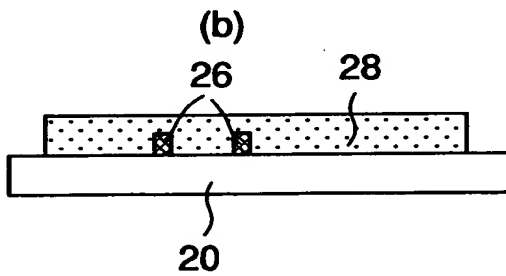
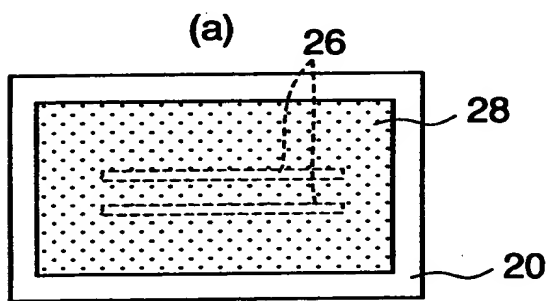
【図 3】



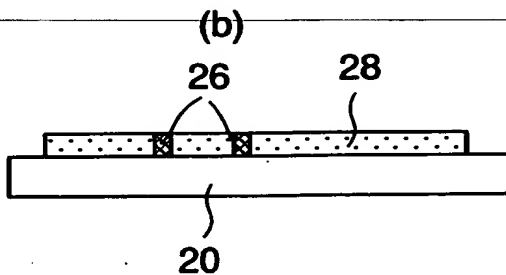
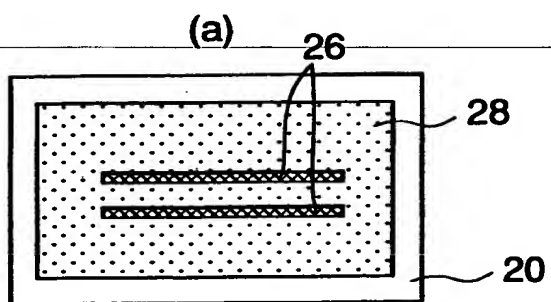
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の成膜方法に替わって、品質の良い金属膜を安定的に堆積させることができる金属膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の少なくとも一部が金属から成る超微粒子を所定の溶媒に分散させた超微粒子分散液を用意する工程と、超微粒子分散液を基板の表面に接触させる工程と、基板の表面に付着した超微粒子分散液の溶媒を蒸発させて超微粒子コーティング層を形成する工程と、超微粒子コーティング層の所定の位置に高エネルギービームを照射し照射部位に位置する金属を溶融結合させて金属パターンを形成する工程と、基板の表面に残った超微粒子を溶媒で溶解して除去する工程を有する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名	株式会社荏原製作所

THIS PAGE BLANK (USPTO)